



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 38 858.2

Anmeldetag: 4. August 2000

Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE

Bezeichnung: Fluoralkylphosphate zur Anwendung in elektrochemischen Zellen

IPC: C 07 F, H 01 M, H 01 G

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. Juni 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung**

64271 Darmstadt

**Fluoralkylphosphate zur Anwendung in
elektrochemischen Zellen**

Fluoralkylphosphate zur Anwendung in elektrochemischen Zellen

Die vorliegende Erfindung betrifft Fluoralkylphosphate, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Leitsalze in Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und galvanischen Zellen.

Die Verbreitung von tragbaren elektronischen Geräten, wie z.B. Laptop- und Palmtop-Computern, Mobiltelefonen, oder Videokameras und damit auch der Bedarf nach leichten und leistungsfähigen Batterien hat in den letzten Jahren weltweit dramatisch zugenommen.

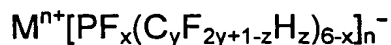
Angesichts dieses sprunghaft gestiegenen Bedarfs nach Batterien und den damit verbundenen ökologischen Problemen kommt der Entwicklung von wiederaufladbaren Batterien mit einer langen Lebensdauer eine stetig wachsende Bedeutung zu.

Lithium-Ionen-Batterien und Doppelschichtkondensatoren mit sehr hohen Kapazitäten (sogenannte Super- oder Ultracapacitors) stellen den derzeitigen Stand der Technik dar. In beiden Systemen werden mit LiPF_6 bzw. $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{BF}_4$ derzeit hydrolyseempfindliche und thermisch instabile Substanzen als Leitsalz verwendet. Im Kontakt mit feuchter Luft bzw. mit Restwasser aus den Lösungsmitteln kann schnell HF entstehen. Neben den toxischen Eigenschaften wirkt HF sehr negativ auf das Zyklenverhalten und somit auf die Performance der elektrochemischen Zellen.

Als Alternative wurden Imide, wie das Bis(trifluormethylsulfonyl)imid oder das Bis(pentafluorethylsulfonyl)imid oder Methanide, wie das Tris(trifluormethylsulfonyl)methanid und deren Derivate vorgestellt. Diese Salze zeigen eine hohe anodische Stabilität und bilden mit organischen aprotischen Lösungsmitteln Lösungen mit hoher Leitfähigkeit aus. Die Imide haben jedoch den Nachteil, daß sie das Aluminiummetall, das als kathodischer Stromableiter in Batterien fungiert, nicht in ausreichendem Maße passiveren. Methanide dagegen lassen sich nur mit einem sehr hohen Aufwand herstellen (Turowsky, Seppelt, Inorg. Chem., 1988, 2135) und reinigen. Zudem hängen die elektrochemischen Eigenschaften wie Oxidationsstabilität und Passivierung von Aluminium sehr stark von der Reinheit des Methanids ab.

Aufgabe der Erfindung war es daher, Leitsalze zur Verfügung zu stellen, die elektrochemisch stabil und einfach herzustellen sind. Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es auch, die Lebensdauer und die Leistung von Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und galvanischen Zellen zu verlängern bzw. zu verbessern.

Überraschenderweise wird diese Aufgabe durch das zur Verfügung stellen von Fluoralkylphosphaten der allgemeinen Formel (I) gelöst,



(I)

10 worin

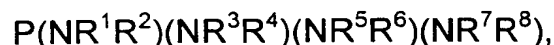
$$1 \leq x \leq 6$$

$$1 \leq y \leq 8$$

$$0 \leq z \leq 2y + 1$$

$$1 \leq n \leq 3 \text{ und}$$

15 M^{n+} die Bedeutung eines ein- bis dreiwertigen Kations besitzt, insbesondere:



mit R^1 bis R^8 H, $C_yF_{2y+1-z}H_z$, Aromat

wobei $M^{n+} = Li^+, Na^+, Cs^+, K^+$ und Ag^+ ausgenommen sind.

Bevorzugt werden Fluoralkylphosphate der Formel





Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen elektrochemisch sehr stabil sind. Dadurch können die erfindungsgemäßen Fluoralkylphosphate der allgemeinen Formel (I) sowohl in reiner Form als auch in Form ihrer Mischungen als Leitsalze in primären und sekundären Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und galvanischen Zellen eingesetzt werden. Es ist auch möglich, die erfindungsgemäßen Fluoralkylphosphate gemeinsam mit weiteren, dem Fachmann bekannten Salzen als Leitsalz zu verwenden.

10
15 Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Fluoralkylphosphate in reiner Form als Leitsalz verwendet, da auf diese Weise eine besonders gute Reproduzierbarkeit der elektrochemischen Eigenschaften erzielt werden kann.

20 Die Herstellung der Fluoralkylphosphate geht von Phosphoranen aus, die nach dem in DE 196 411 38 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Es werden 0,5 bis 3 molare, bevorzugt 1,5 bis 2,5 molare Lösungen oder Suspensionen dieser Phosphorane oder der Fluoralkylphosphate in organischen aprotischen Lösungsmitteln hergestellt, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Carbonate, Ester, Ether, Nitrile, Amide, Ketone, Sulfonsäureester, Sulfonamide, Sulfoxide, Phosphorsäureester, Phosphorane und deren Mischungen. Besonders bevorzugt werden als Lösungsmittel solche Lösungsmittel oder deren Gemische eingesetzt, die sich direkt zur Anwendung in einer primären oder sekundären Batterie, einem Kondensator, einem Superkondensator oder einer galvanischen Zelle eignen, wie beispielsweise Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Ethylmethylcarbonat, Methylpropylcarbonat, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, Methylacetat, γ -Butyrolacton, Ethylacetat, Methylpropionat, Ethylpropionat, Methylbutyrat,

25
30

Ethylbutyrat, Dimethylsulfoxid, Dioxolan, Sulfolan, Acetonitril, Acrylnitril, Tetrahydrofuran, 2-Methyl-Tetrahydrofuran oder deren Gemische, hergestellt.

Für die Umsetzung mit Fluoralkylphosphaten wird in äquimolaren Mengen, oder im leichten Überschuß, Metall- oder Nichtmetallfluoride oder -chloride, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe $[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]\text{F}$, $[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]\text{Cl}$, $[\text{P}(\text{NR}^1\text{R}^2)_4]\text{F}$, $[\text{P}(\text{NR}^1\text{R}^2)_4]\text{Cl}$, $[\text{C}(\text{NR}^1\text{R}^2)_3]\text{Cl}$ und $[\text{C}(\text{NR}^1\text{R}^2)_3]\text{F}$ zugegeben. Für die Umsetzung mit Phosphoranen wird $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{F}$, $[\text{P}[(\text{CH}_3)_2]_4]\text{F}$ oder $\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{F}$ in äquimolaren Mengen, oder einem leichten Überschuß, zugegeben. Das Gemisch wird bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C , bevorzugt bei Raumtemperatur, gerührt. Es wird 0,5 Stunden bis 48 Stunden, bevorzugt 2 bis 12 Stunden, gerührt. Bei Bildung eines Nebenproduktes wird die Reaktionslösung anschließend gekühlt und das Nebenprodukt abgetrennt. Bei den Umsetzungen, bei denen kein Nebenprodukt anfällt, kann das Reaktionsgemisch gleich weiter eingesetzt werden.

Die so erhaltenen Elektrolyte eignen sich zum Einsatz in primären Batterien, sekundären Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und galvanischen Zellen und stellen ebenfalls einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

Die Konzentration der/des erfindungsgemäßen Fluoralkylphosphate(s) in diesen Elektrolyten beträgt vorzugsweise 0,01 bis 4 mol/l, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 mol/l.

Gegenstand der Erfindung sind auch primäre Batterien, sekundäre Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und galvanische Zellen, die wenigstens ein erfindungsgemäßes Fluoralkylphosphat der allgemeinen Formel (I) und ggf. weitere Salze und/oder Zusatzstoffe enthalten. Diese weiteren Salze und Zusatzstoffe sind dem Fachmann z.B. aus Doron Aurbach, Nonaqueous Electrochemistry, Marc Dekker Inc., New York 1999; D.Linden, Handbook of Batteries, Second Edition, McGraw-Hill Inc., New York 1995 und G. Mamantov und A.I. Popov, Chemistry of Nonaqueous Solutions, Current Progress, VCH Verlagsgemeinschaft, Weinheim 1994 bekannt. Sie werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

Die erfindungsgemäßen Fluoralkylphosphate können mit gängigen Elektrolyten eingesetzt werden. Geeignet sind z.B. Elektrolyte mit Leitsalzen ausgewählt aus der Gruppe LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ oder $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ und deren Mischungen. Die Elektrolyte können auch organische Isocyanate (DE 199 44 603) zur Herabsetzung des Wassergehaltes enthalten. Ebenso können die Elektrolyte organische Alkalisalze (DE 199 10 968) als Additiv enthalten. Geeignet sind Alkaliborate der allgemeinen Formel



worin,

m und p 0, 1, 2, 3 oder 4 mit $m+p=4$ und R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind,

gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind,

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes haben, oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,

haben und

Hal F, Cl oder Br

und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann, bedeuten. Ebenso geeignet sind Alkalialkoholate der allgemeinen Formel



- 5 sind, worin R die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes hat, oder
- 10 die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder
- die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder
- 15 die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,

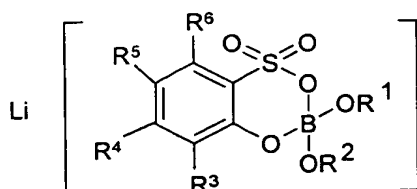
hat und

Hal F, Cl, oder Br,

20 und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann.

Auch Lithiumkomplexsalze der Formel



25 wobei

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Hydroxylbenzoecarboxyl, Hydroxynaphthalincarboxyl, Hydroxylbenzoesulfonyl und Hydroxynaphthalinsulfonyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

R^3 - R^6 können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch eine Einfach oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden, folgende Bedeutung haben:

1. Alkyl (C_1 bis C_6), Alkyloxy (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br)
2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen

Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

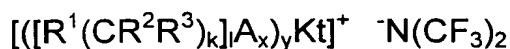
die über folgendes Verfahren (DE 199 32 317) dargestellt werden

a) 3-, 4-, 5-, 6-substituiertes Phenol in einem geeigneten Lösungsmittel mit Chlorsulfonsäure versetzt wird,

b) das Zwischenprodukt aus a) mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, filtriert und fraktioniert destilliert wird,

c) das Zwischenprodukt aus b) mit Lithiumtetramethanolat-borat(1-), in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt und daraus das Endprodukt isoliert wird, können im Elektrolyten enthalten sein.

Ebenso können die Elektrolyte Verbindungen der folgenden Formel (DE 199 41 566)



wobei

Kt= N, P, As, Sb, S, Se

A= N, P, P(O), O, S, S(O), SO₂, As, As(O), Sb, Sb(O)

R¹, R² und R³

gleich oder verschieden

H, Halogen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkyl C_nH_{2n+1}, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkenyl mit 1-18

Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkynyl mit 1-18

Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Cycloalkyl C_mH_{2m-1}, ein- oder mehrfach substituiertes und/oder unsubstituiertes Phenyl, substituiertes und/oder unsubstituiertes Heteroaryl,

A kann in verschiedenen Stellungen in R¹, R² und/oder R³ eingeschlossen sein,

Kt kann in cyclischen oder heterocyclischen Ring eingeschlossen sein,

die an Kt gebundenen Gruppen können gleich oder verschieden sein mit

n= 1-18

m= 3-7

k= 0, 1-6

l= 1 oder 2 im Fall von x=1 und 1 im Fall x=0

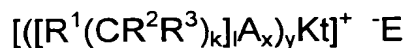
x= 0,1

y= 1-4

5 bedeuten, enthalten. Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkalisalz der allgemeinen Formel



mit D⁺ ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle in einem polaren organischen Lösungsmittel mit einem Salz der allgemeinen Formel



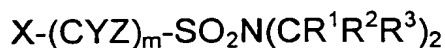
wobei

Kt, A, R¹, R², R³, k, l, x und y die oben angegebene Bedeutung haben und

15 E⁻ F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻ oder PF₆⁻

bedeutet, umgesetzt wird.

Aber auch Elektrolyte enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel (DE 199 53 638)



20 mit

X H, F, Cl, C_nF_{2n+1}, C_nF_{2n-1}, (SO₂)_kN(CR¹R²R³)₂

Y H, F, Cl

Z H, F, Cl

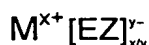
R¹, R², R³ H und/oder Alkyl, Fluoralkyl, Cycloalkyl

25 m 0-9 und falls X=H, m≠0

n 1-9

k 0, falls $m=0$ und $k=1$, falls $m=1-9$,

hergestellt durch die Umsetzung von teil- oder perfluorierten Alkylsulfonylfluoriden mit Dimethylamin in organischen Lösungsmitteln sowie Komplexsalze der allgemeinen Formel (DE 199 51 804)



worin bedeuten:

x, y 1, 2, 3, 4, 5, 6

M^{x+} ein Metallion

E eine Lewis-Säure, ausgewählt aus der Gruppe

$BR^1R^2R^3$, $AlR^1R^2R^3$, $PR^1R^2R^3R^4R^5$, $AsR^1R^2R^3R^4R^5$, $VR^1R^2R^3R^4R^5$,

R^1 bis R^5 gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

eines Halogens (F, Cl, Br),

eines Alkyl- oder Alkoxyrestes (C_1 bis C_8) der teilweise oder vollständig durch F, Cl, Br substituiert sein kann,

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C_1 bis C_8) oder F, Cl, Br substituiert sein kann

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_8) oder F, Cl, Br substituiert sein kann, haben können und

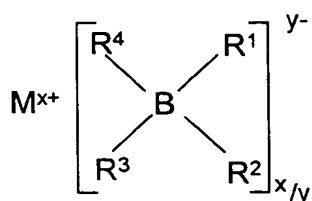
Z OR^6 , NR^6R^7 , $CR^6R^7R^8$, OSO_2R^6 , $N(SO_2R^6)(SO_2R^7)$, $C(SO_2R^6)(SO_2R^7)(SO_2R^8)$, $OCOR^6$, wobei

R^6 bis R^8 gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

5 eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie R^1 bis R^5 haben, hergestellt durch Umsetzung von einem entsprechenden Bor- oder Phosphor-Lewis-Säure-Solvenz-Addukt mit einem Lithium- oder Tetraalkylammonium-Imid, -Methanid oder -Triflat, können verwendet werden.

Auch Boratsalze (DE 199 59 722) der allgemeinen Formel

10



worin bedeuten:

15 M ein Metallion oder Tetraalkylammoniumion

x,y 1, 2, 3, 4, 5 oder 6

R^1 bis R^4 gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden Alkoxy- oder Carboxyreste (C_1 - C_8) können enthalten sein. Hergestellt werden diese Boratsalze durch Umsetzung von Lithiumtetraalkoholatborat oder einem 1:1 Gemisch aus Lithiumalkoholat mit einem Borsäureester in einem aprotischen Lösungsmittel mit einer geeigneten Hydroxyl- oder Carboxylverbindung im Verhältnis 2:1 oder 4:1.

25 Diese Elektrolyte können in elektrochemischen Zellen eingesetzt werden, mit Kathoden aus gängigen Lithium-Interkalations und Insertionsverbindungen aber auch mit Kathodenmaterialien, die aus Lithium-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Metalloxiden (DE 199 22 522) beschichtet sind, indem die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, die Suspension
30 mit einer Lösung einer hydrolysisierbaren Metallverbindung und einer Hydrolyselösung versetzt und danach die beschichteten Partikel

abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Sie können auch aus Lithium-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Polymeren (DE 199 46 066) beschichtet sind, erhalten durch ein Verfahren, bei dem die Partikel in einem Lösungsmittel suspendiert werden und anschließend die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden.

Die erfindungsgemäßen Fluoralkylphosphate haben den Vorteil, daß sie elektrochemisch stabil sind. Diese Eigenschaft ermöglicht es, Leitsalze mit den erfindungsgemäßen Verbindungen in Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und galvanische Zellen einzusetzen.

Beispiele

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert. Diese Beispiele dienen lediglich der Erläuterung der Erfindung und schränken den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein.

5

Beispiel 1

Darstellung von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ über $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$

Eine 1,5 bis 2,5 molare Lösung von $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ in Acetonitril wird mit äquimolaren Mengen an $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}$ oder Cl) versetzt. Die Lösung wird mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein leichter Bodensatz von LiX bildet. Danach wird das Reaktionsgemisch weitere 2 Stunden bei -30°C bis -10°C gehalten und der entstandene Niederschlag unter Vakuum bei -30°C bis -10°C abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Nach einer anschließenden Vakuumtrocknung bei 100°C kann das Produkt in Form eines farblosen Granulats erhalten werden.

15

^{19}F -NMR-Spektroskopie (CD_3CN ; Standard: CCl_3F):

-43,6 dm (1F)

-79,7 m (3F)

-81,3 m (6F)

-87,0 d (2F)

-115,3 m (4F)

-115,7 m (2F)

20

Beispiel 2

Darstellung von $\text{N}(\text{CH}_3)_4[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ über $\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$

10 g $\text{PF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ (hergestellt nach DE 198 466 36) werden in Acetonitril mit einer äquimolaren Menge von $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F}$ versetzt. Das Gemisch wird mehrere Stunden bis zum Verschwinden der anfänglichen Phasengrenze gerührt. Die Lösung wird direkt als Elektrolyt mit $\text{N}(\text{CH}_3)_4[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ als Leitsalz verwendet.

^{19}F -NMR-Spektroskopie (CD_3CN ; Standard: CCl_3F):

-45,0 d (1F)

-81,0 s (9F)

-83 d (2F)

-112 m (2F)

-121 m (2F)

-124 m (2F)

Beispiel 3

Darstellung von $\text{N}(\text{CH}_3)_4[\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3]$ über $\text{PF}_2(\text{C}_4\text{F}_9)_3$

Die Darstellung erfolgt ausgehend von $\text{PF}_2(\text{C}_4\text{F}_9)_3$ analog dem Beispiel 2. Als Kationenquelle wird $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F}$ eingesetzt.

Beispiel 4

Darstellung von $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ und $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4[\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3]$

Die Darstellung erfolgt analog dem Beispiel 2. Als Kationenquelle wird $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4\text{F}$ eingesetzt.

Beispiel 5

Darstellung von $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4[\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3]$ und $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$

Die Darstellung erfolgt analog dem Beispiel 1. Als Kationenquelle wird $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4\text{Cl}$ eingesetzt.

5

Beispiel 6

Darstellung von $\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ und $\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3[\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3]$

Die Darstellung erfolgt analog dem Beispiel 2. Als Kationenquelle wird $\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{F}$ eingesetzt.

10

Beispiel 7

Elektrochemische Stabilität der Elektrolyte

In einer Meßzelle mit Edelstahl, Platin- bzw. Goldarbeitselektrode, Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode wurden jeweils 5 Zykvoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu wurde ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s bzw. 20 mV/s auf 6 V gegen Li/Li^+ erhöht und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren. Um ein möglichst hohes elektrochemisches Fenster nutzen zu können, wurde eine 1:1 Mischung aus EC und DMC als Lösungsmittel verwendet.

15

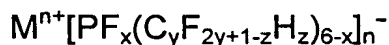
20

Alle Elektrolyte zeigen hierbei eine anodische Stabilität von über 5V. Abbildung 1 zeigt dies stellvertretend für die $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ enthaltenden Elektrolyte.

25

PATENTANSPRÜCHE

1. Fluoralkylphosphate der allgemeinen Formel (I),



5

(I)

worin

$$1 \leq x \leq 6$$

$$1 \leq y \leq 8$$

$$0 \leq z \leq 2y + 1$$

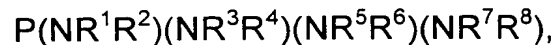
10

$$1 \leq n \leq 3 \text{ und}$$

M^{n+} die Bedeutung eines ein- bis dreiwertigen Kations besitzt,
insbesondere:



15



mit R^1 bis R^8 H, $C_yF_{2y+1-z}H_z$ oder Aromat

wobei $M^{n+} = Li^+, Na^+, Cs^+, K^+$ und Ag^+ ausgenommen sind.

2. Verfahren zur Herstellung von Fluoralkylphosphaten gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß Phosphorane mit einem Fluorid oder
Fluoralkylphosphate mit einem Fluorid oder Chlorid in organischen
aprotischen Lösungsmitteln umgesetzt werden.

20

3. Verfahren zur Herstellung von Fluoralkylphosphaten gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Fluoralkylphosphate mit $[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]\text{X}$, $[\text{P}(\text{NR}^1\text{R}^2)_4]\text{X}$, $[\text{C}(\text{NR}^1\text{R}^2)_3]\text{X}$, mit $\text{X}=\text{F}$ oder Cl und R^{1-4} wie oben angegeben, umgesetzt wird.
- 5 4. Verfahren zur Herstellung von Fluoralkylphosphaten gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Phosphorane mit $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{F}$, $[\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4]\text{F}$ oder $\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{F}$ umgesetzt wird.
- 10 5. Verfahren zur Herstellung von Fluoralkylphosphaten gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die fluorierten Alkylphosphorane in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch umgesetzt werden, das direkt zur Anwendung in einer primären oder sekundären Batterie, einem Kondensator, einem Superkondensator oder einer galvanischen Zelle geeignet ist.
- 15 6. Verfahren zur Herstellung der Fluoralkylphosphate gemäß der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß organische aprotische Lösungsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe der Carbonate, Ester, Ether, Nitrile, Amide, Ketone, Sulfonsäureester, Sulfonamide, Sulfoxide, Phosphorsäureester, Phosphorane und deren Mischungen.
- 25 7. Verfahren gemäß der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Ethylmethylcarbonat, Methylpropylcarbonat, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, Methylacetat, γ -Butyrolacton, Ethylacetat, Methylpropionat, Ethylpropionat, Methylbutyrat, Ethylbutyrat, Dimethylsulfoxid, Dioxolan, Sulfolan, Acetonitril, Acrylnitril, Tetrahydrofuran, 2-Methyl-Tetrahydrofuran oder deren Mischungen eingesetzt werden.
8. Fluoralkylphosphate erhältlich durch das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 7.

9. Verwendung wenigstens eines Fluoralkylphosphats gemäß einem der Ansprüche 1 oder 8 als Leitsalz in primären Batterien, sekundären Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und/oder galvanischen Zellen, ggf. auch in Kombination mit weiteren Salzen.

5 10. Elektrolyte für primäre Batterien, sekundäre Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und/oder galvanische Zellen enthaltend wenigstens ein Fluoralkylphosphat gemäß einem der Ansprüche 1 oder 8.

11. Elektrolyte gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des/der Fluoralkylphosphate(s) in dem Elektrolyten 0,01 bis 4 mol/l, vorzugsweise 0,5 bis 3 mol/l beträgt.

10

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft Fluoralkylphosphate, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Leitsalze in Batterien, Kondensatoren, 5 Superkondensatoren und galvanischen Zellen.

Oxidation stability
of $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$
(platinum working electrode)

